

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-022361

(43)Date of publication of application : 30.01.1991

(51)Int.Cl.

H01M 4/90

B01J 23/46

H01M 4/88

(21)Application number : 01-157811

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 20.06.1989

(72)Inventor : UCHIDA MAKOTO
TANABE MIEKO
YANAGIHARA NOBUYUKI

(54) CATALYST FOR LIQUID FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-performance fuel electrode by bearing a composite oxide catalyst of platinum and ruthenium on carbon fine grains in the high dispersion state.

CONSTITUTION: A colloid dispersion system of platinum and ruthenium formed with a reducing agent and a coagulation inhibitor and carbon fine powder in the suspension state are brought into contact with each other, a catalyst is borne on the carbon fine powder in the high-dispersion state, it is heat-treated in the oxidizing atmosphere of the carbon fine powder bearing a platinum-ruthenium catalyst or the inert atmosphere, and an oxide catalyst of the simple substance of platinum and ruthenium and their alloys is formed. The catalyst activity and durability for the liquid fuel such as methanol can be improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報(A) 平3-22361

⑫ Int.Cl.⁹

H 01 M 4/90
B 01 J 23/46
H 01 M 4/88

識別記号

3 0 1 X
M
K

庁内整理番号

7623-5H
8017-4G
7623-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)1月30日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全6頁)

⑭ 発明の名称 液体燃料電池用触媒及びその製造方法

⑮ 特 願 平1-157811

⑯ 出 願 平1(1989)6月20日

⑰ 発 明 者 内 田 誠 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者 田 辺 美 恵 子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者 柳 原 伸 行 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
㉑ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1、発明の名称

液体燃料電池用触媒及びその製造方法

2、特許請求の範囲

- (1) 液体燃料電池用電極の炭素微粒子上に高分散された白金とルテニウムを備えた触媒であって、少なくとも白金及びルテニウムが酸化物を形成していることを特徴とする液体燃料電池用触媒。
- (2) 白金触媒が酸化白金(PtO)、二酸化白金(PtO_2)、白金炭素吸着物($PtOads$)のうち2種以上の複合酸化物である特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用触媒。
- (3) ルテニウム触媒が三酸化ルテニウム(RuO_3)、二酸化ルテニウム(RuO_2)のうち1種以上の酸化物である特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用触媒。
- (4) 白金及びルテニウムの原子組成比が $1 < Ru/Pt < 2$ の範囲である特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用触媒。

(5) 白金化合物の水溶液に還元剤と凝集防止剤を加え、さらに前記凝集防止剤の存在下で水溶性ルテニウム化合物を加え、白金とルテニウムのコロイド状分散液を形成させる工程と、前記コロイド状分散液と懸濁状態に高分散させた炭素微粉末とを混合し、炭素微粉末上に白金とルテニウムの二元触媒粒子を担持させる工程と、白金とルテニウムを担持した炭素微粉末を酸化雰囲気、または不活性雰囲気中で熱処理する工程からなり、白金とルテニウムの単体及び合金の複合酸化物触媒を炭素微粒子上に形成させることを特徴とする液体燃料電池用触媒の製造方法。

(6) 白金とルテニウムのコロイド状分散液を形成させる工程において、還元剤と凝集防止剤が各亜硫酸水素ナトリウムと過酸化水素である特許請求の範囲第5項記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

(7) 白金-ルテニウム触媒を担持した炭素微粉末を酸化雰囲気、または不活性雰囲気中で熱処理

する工程において熱処理温度が200～450℃である特許請求の範囲第5項記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

- (8) 白金-ルテニウム触媒を担持し、熱処理する工程において、白金-ルテニウム触媒を担持した炭素微粉末に結着剤を混合し、加圧成型した後、酸化雰囲気、または不活性雰囲気中で熱処理する特許請求の範囲第5項記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は液体燃料としてメタノール、ヒドラジン、ホルマリン、半酸などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする液体燃料電池の触媒及びその製造方法に関するものであり、特にメタノール燃料電池用触媒及びその製造方法に関するものである。

従来の技術

常温型液体燃料電池には電解液として苛性カリ水溶液を用いるアルカリ型と硫酸水溶液を用いる

酸性型とがあるが、経済性を考慮すると酸化剤として空気を用いるのが一般的であるため、空気を用いても電解液の変質しない酸性型液体燃料電池が多く研究されている。この種の燃料電池の特性向上には、電極に用いる貴金属触媒の形態及びその製造方法が関与するところが大きく、特に炭素粒子上に貴金属粒子を高分散状態で担持させることが重要な技術とされている。従って、貴金属触媒の担持方法に関しても多くの研究がなされている。例えば、白金化合物の水溶液に還元剤を加えた後、過酸化水素の共存下で水溶性ルテニウム化合物を加え、同時に水素ガス導入を行うこと、または最終段階において水素ガス還元を行うことにより、白金-ルテニウムの二元クラスター触媒を形成させることが提案されていた。またこのとき、触媒の原子組成が $Ru/Pt=1$ のとき高活性を示すことが提案されていた(特開昭63-97232号公報)。このような従来の方法は、いずれも、触媒粒子を還元し、金属状態の触媒と

発明が解決しようとする課題

このような従来の製造方法では、金属状態の触媒とするために、空気や酸素を酸化剤とする空気極や酸素極用の触媒としては、比較的よい分極特性が得られているが、メタノールなどの燃料極としては十分な分極特性が得られていないという欠点を有していた。また、製造工程中で水素ガスを用いるので、安全性の面でも問題点を有していた。

本発明は上記従来の問題点を解決するもので、製造工程が簡単で、安全性が高く、メタノールなどの液体燃料に対して高い触媒活性を示す液体燃料電池用触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

この課題を解決するために本発明は、液体燃料電池用電極の炭素微粒子上に高分散させた白金-ルテニウム触媒であって、少なくとも白金及びルテニウムが酸化物を形成し、その原子組成比が $1 < Ru/Pt < 2$ の範囲にある液体燃料電池用触

媒の構成を有している。

本発明はまた、白金化合物の水溶液に還元剤と凝集防止剤を加え、さらに前記凝集防止剤の存在下で水溶性ルテニウム化合物を加え、白金とルテニウムのコロイド状分散液を形成させる工程と、前記コロイド状分散液と懸濁状態に高分散させた炭素微粉末とを混合し、炭素微粉末上に白金とルテニウムの二元触媒粒子を担持させる工程と、白金-ルテニウム触媒を担持した炭素微粉末を酸化雰囲気、または不活性雰囲気中で熱処理する工程からなり、白金とルテニウムの単体及び合金の酸化物触媒を炭素微粉末上に形成させる製造方法である。

作用

このような触媒、及びその製造方法により、製造工程の中で水素ガスを用いないで、還元剤と凝集防止剤によって形成される白金とルテニウムのコロイド分散系と、懸濁状態の炭素微粉末とを接触させて、触媒を高分散の状態で炭素微粉末上に担持させることができる。また、その後白金-ル

テニウム触媒を担持した炭素微末を酸化雰囲気、または不活性雰囲気中で熱処理し、白金とルテニウムの単体及び合金の酸化物触媒を形成させることによって、メタノールなどの液体燃料に対する触媒活性及び耐久性を向上させることができる。さらに、触媒の原子組成を $1 < Ru/Pt < 2$ の範囲にすることによって、メタノールなどの液体燃料の電極酸化反応に対する触媒能力の最適化ができる。

実施例

以下、実施例によりさらに詳しく説明する。

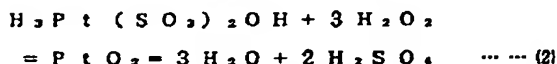
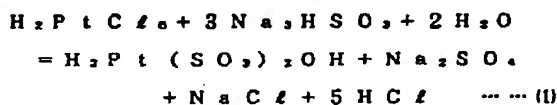
(実施例1)

第1図に本発明の液体燃料電池用触媒の製造方法を示した。以下にその製造工程を説明する。まず、市販の炭素微粉末（アセチレンブラック、カーボンブラック、活性炭など）を硝酸処理や水蒸気処理などで親水処理をした後、この炭素微粉末を触媒担持炭素微粉末単体とした。ついで、塩化白金酸(H_2PtCl_6) 1 gの水溶液300 mlに、還元剤として亜硫酸水素ナトリウム(Na

HSO_3) 10 gを加え、可溶性無色還元中間体を生成させる。ついで $pH = 3 \sim 6$ に pH 調整し、水で1 lに希釈した後、コロイド凝集防止剤として30%の過酸化水素水(H_2O_2) 150 mlを加える。これにより pH が低下するので、水酸化ナトリウム($NaOH$)で $pH = 3 \sim 6$ に再調整する。その後、超音波分散機をかけた状態で塩化ルテニウム水溶液($RuCl_3$) 100 mlを滴下する。ついで $pH = 3 \sim 6$ に pH 調整し、この白金とルテニウムを含む水溶液に、超音波分散機で高分散した懸濁状の炭素微粉末（例えばキャボット社製BP-2000カーボンブラック）5 gを添加し一晩激しく攪はんする。これを、ろ過、水洗洗浄し、乾燥の後微粉化して白金-ルテニウム触媒を担持した炭素微粉末を得た。次に、この触媒担持炭素微粉末に空気中で、200℃～450℃の温度で3～30分の熱処理を加えた。ルテニウムの担持量は白金に対して原子比で $1 < Ru/Pt < 2$ となるようにした。

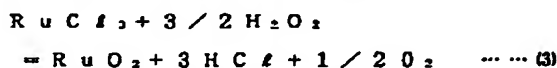
過酸化水素を導入する過程までは、次の反応が

進行していると考えられる。



最初に $pH = 3 \sim 6$ に調整するのは、反応式(1)を完了させるためである。次の過程で、過酸化水素は最終的に10倍量加える。過酸化水素で白金錯体中の亜硫酸と過剰の亜硫酸水素ナトリウムを硫酸へ酸化する。ここで再び $pH = 3 \sim 6$ に調整する。

上述の塩化ルテニウムを添加する工程において、次のような反応が進行する。



ここで再び pH 調整が必要なのは、反応式(3)を完了させるためである。過剰な過酸化水素も、ルテニウムの触媒作用で、ほとんど分解される。この過程で、酸化ルテニウムはコロイド状態で存在

し、白金酸化物の吸着核の役割をして、反応を促進させている。

上記の空気中で、200℃～450℃の温度で3～30分の熱処理を加え、白金とルテニウムの複合酸化物を形成させた触媒担持炭素微粉末をAとする。このAとフッ素樹脂により撥水処理した炭素微粉末とを混合し、導電性カーボンペーパーに加圧成型して電極基板を作成した。触媒の量は白金が2 mg/cm²となるようにした。熱処理は、この電極基板を作成した後に行っても同様な効果がある。この電極基板にリードを取り付け、メタノール極を形成し、そのメタノール極の単極電位を測定した。単極電位の測定は60℃の硫酸水溶液(1.5 M)とメタノール(2 M)の混合溶液中で行った。この触媒Aを用いて作成したメタノール極をA'とする。

(実施例2)

実施例1において、燃料電池用触媒及び評価用の作成電極の熱処理の工程の雰囲気、を真空で行う工程とした。その後は実施例1と全く同じで

ある。本実施例に用いた触媒担持炭素微粉末をBとする。この触媒Bを用いて作成したメタノール極をB'とする。

(比較例1)

実施例1において、燃料電池用触媒及び評価用の作成電極の熱処理の工程を行わない以外は実施例1と全く同じものを用意した。本比較例による触媒担持炭素微粉末をCとする。この触媒Cを用いて作成したメタノール極をC'とする。

(比較例2)

従来の技術の項目に記載しているような水素ガスによる還元処理を行う製造方法以外はすべて実施例1と全く同じ燃料電池用触媒及び製造方法とした。本比較例に用いた触媒担持炭素微粉末をDとする。この触媒Dを用いて作成したメタノール極をD'とする。

この様にして製造した触媒担持炭素微粉末の白金及びルテニウムの表面状態を解析するためにX線光電子分光分析(XPS分析)を行った。その測定結果を第2図及び表1に示す。

表1 <PtRu炭素微粉末触媒のXPS分析>

添加組成 Ru/Pt	Binding energy / eV	
	Peak Position Ru 3p3/2	
1/1 触媒C 未処理	464.1	RuO ₂
1/1 触媒A Air中	464.3	
1.5/1 触媒C 未処理	464.1	
1.5/1 触媒A Air中	463.7	
1.5/1 触媒D H ₂ 中	462.6	RuO ₂

第2図において本発明の触媒製造方法による触媒A及び比較例1、2による触媒C、DのPt 4fのXPSスペクトルを示す。熱処理をしなかった触媒Cは、PtO₂及び白金のより低次酸化物からなる2つ以上の結合状態が存在していると考えられる。そして空気中で熱処理を行った触媒Aは、PtO₂、PtO及び白金のより低次酸化物からなる3つ以上の結合状態が存在していると考えられる。また、水素ガス中で還元処理を行った触媒Dは、ほぼ単一の結合状態と考えられ、金属

白金に酸素が吸着した状態になっていると思われる。この解析結果より、本発明による白金触媒は2種以上の複合酸化物を形成していることがわかった。窒素中で熱処理を行った触媒Bの解析結果は図示しなかったが、その表面状態はAとCの中間的状态であった。

次に上記のように製造したメタノール極A'、B'、C'、D'の性能を測定するために、水素標準電極と組合せ、水素極電位(NHE)に対するメタノール極の電極電位を測定した。その測定結果を第3図に示す。

第3図において、本発明の触媒製造方法によるメタノール電極A'、B'は、比較例のメタノール電極C'、D'と比較して優れた電流-電圧性能を示している。メタノール極C'、D'の電位0.52V、0.41V(60mA/cm²)に対してA'、B'の電位は各々0.34V、0.37V(60mA/cm²)である。即ちA'、B'の電位はC'、D'の電位と比較して0.04~0.18V(60mA/cm²)程高性能であることがわかる。

電極A'、B'の特性がC'、D'よりも高性能であるのは、第2図及び表1に示したごとく触媒の表面状態に起因していると考えられ、触媒表面が上記のような複合酸化物を形成することにより、そのメタノール酸化活性が向上したと思われる。

次に触媒の原子組成のメタノール酸化電位への影響を調べた結果を第4図に示す。本発明の触媒A、B及び比較例Dについて各々原子組成比がRu/Pt=0.5~2.0の範囲の電極を作成し、各々の電流密度60mA/cm²における水素極電位(NHE)に対するメタノール極の電極電位を測定した。その結果、本発明によるメタノール極A'及びB'は比較電極D'とは異なる傾向を示し、原子組成比Ru/Pt=1.2~1.5のとき酸化電位の極小値を示した。従来例では、原子組成Ru/Pt=1が白金ルテニウム触媒の最適組成であると提案されているが、本発明の触媒及び製造方法では触媒原子組成1<Ru/Pt<2の範囲であるとき高活性を示した。本発明のように複

合酸化物を形成する場合、上記に示した範囲において、触媒がメタノールの酸化反応に対して最適な組成となるものと考えられる。

また、触媒担持炭素粉末を空气中で熱処理する場合、200℃以下では熱処理効果が小さく、効果的な処理効果を得るのに長時間を費やす問題点があり、450℃以上では担体の炭素材料が劣化する問題点がある。従って、200～450℃の温度範囲内の熱処理が触媒特性を向上させる上で最適である。

本実施例では炭素材料の一例としてキャボット社製カーボンブラック(BP-2000)を採用したが、アセチレンブラック、カーボンブラック、活性炭のうち少なくとも1種以上を用いても同じ効果が期待できる。また、とくに硝酸処理や水蒸気処理などの親水処理をした担体を用いることが望ましい。

本実施例では液体燃料電池用電極の一例としてメタノール燃料極を取り上げたが、ヒドラジン、ホルマリン燃料極に適用することも可能である。

と比較例のメタノール電極C'、D'の分極特性を示した図、第4図は本発明型のメタノール電極A'、B'と従来型のメタノール電極D'の触媒の原子組成比と電流密度50mA/cm²におけるメタノール極の電極電位との関係を示した図である。

代理人の氏名 弁理士 栗野重幸 ほか1名

また、貴金属触媒として塩化白金酸、塩化ルテニウムを用いたが、他の貴金属塩を用いても、酸化還元され安い材料については同様な効果が期待できる。さらに、実施例では電解質に硫酸水溶液を用いていたが、このほかにもリン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などを用いた場合も有効である。

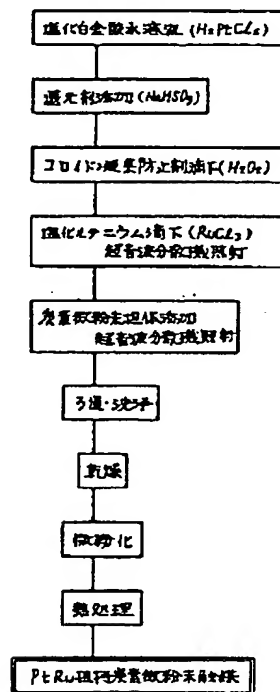
発明の効果

以上のように本発明によれば高分散の状態で、炭素微粒子状に白金とルテニウムの複合酸化物触媒を担持させることができるので、高性能な燃料極を得ることが可能になると共に、製造工程も簡易化され、安全性の高い優れた液体燃料電池用触媒及びその製造方法を提供できるものである。

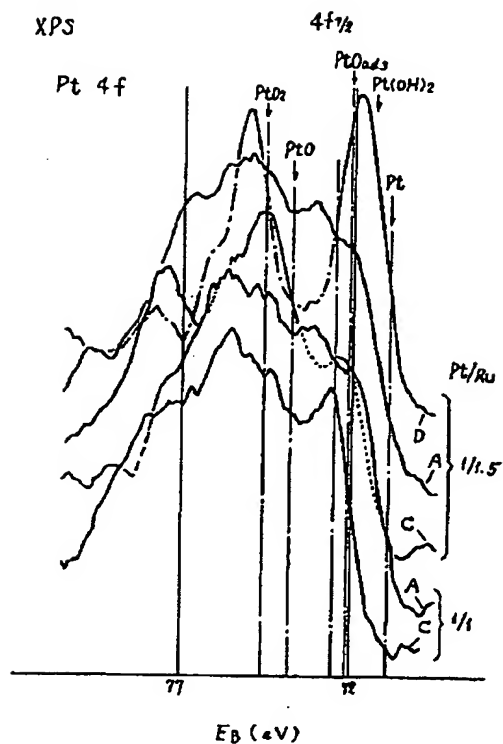
4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法を工程順に説明した図、第2図は本発明の触媒A及び比較例1、2による触媒C、DのX線光電子分光分析(XPS分析)のPt4fのスペクトルを示した図、第3図は本発明の触媒を用いたメタノール電極A'、B'

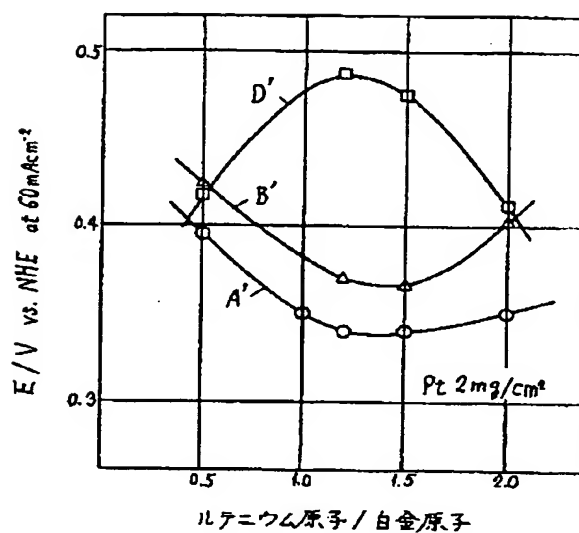
第1図



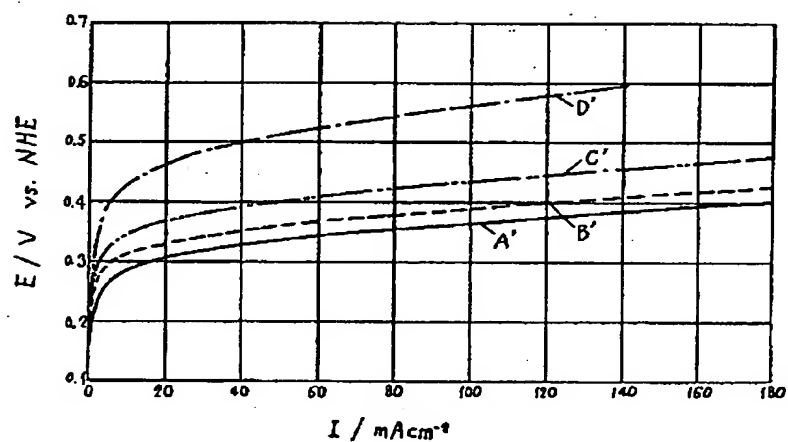
第 2 図



第 4 図



第 3 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成9年(1997)1月10日

【公開番号】特開平3-22361
 【公開日】平成3年(1991)1月30日
 【年通号数】公開特許公報3-224
 【出願番号】特願平1-157811
 【国際特許分類第6版】

H01M 4/90
 B01J 23/46 301

H01M 4/88

【FI】

H01M 4/90 X 9351-4K
 B01J 23/46 301 M 9538-4D
 H01M 4/88 K 9351-4K

手続補正書

平成 9 年 12 月 2 / 日

特許庁長官殿



1 事件の表示

平成 1 年 特 許 願 第157811号

2 補正をする者

事件との関係	特 許 出 願 人
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
名 称	(582) 松下電器産業株式会社
代 表 者	森 下 洋 一

3 代理人

〒571
住 所
大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏 名
(1820) 弁理士 滝 本 智 之
連絡先 電話 03-3434-9471 知的財産センター

4 補正により増加する請求項の数

0

5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書の第9頁第2行の「 $H_2PtCl_6 + 3Na_2HSO_5 + 2H_2O$ 」を
 「 $H_2PtCl_6 + 3NaHSO_5 + 2H_2O$ 」に補正します。